

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-232011

(43)Date of publication of application : 22.08.2000

(51)Int.Cl.

H01F 1/08  
B22F 3/24  
H01F 41/02  
// C22C 38/00

(21)Application number : 11-226837

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO  
LTD

(22)Date of filing : 10.08.1999

(72)Inventor : NISHIUCHI TAKESHI  
YOSHIMURA MASAYUKI  
KIKUI FUMIAKI

(30)Priority

Priority number : 10262476	Priority date : 31.08.1998	Priority country : JP
10279507	01.10.1998	JP
10286628	08.10.1998	JP
10303731	26.10.1998	JP
10349915	09.12.1998	JP

(54) Fe-B-R PERMANENT MAGNET HAVING CORROSION-RESISTANT COATING FILM AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the corrosion resistance of an Fe-B-R permanent magnet under a fixed condition and the thermal shock resistance of the magnet against temperature fluctuation by closely adhering a metallic coating film formed on the surface of the magnet to the surface by forming a metal oxide coating film on the metallic coating film.

**SOLUTION:** An Fe-B-R permanent magnet carries a metal oxide coating film having a thickness of 0.01-1  $\mu\text{m}$  on a metallic coating film formed on the surface of the magnet. The metallic coating film is composed of at least one metallic component selected from among Al, Sn, Zn, Cu, Fe, Ni, Co, and Ti. It is preferable to use the vapor growth method at the time of forming the metallic coating film. It is preferable, in addition, to use the sol-gel film forming method in which the metal oxide coating film is formed by applying a sol solution obtained through the hydrolysis reaction and polymerization reaction of a metallic compound which becomes the raw material of the coating film and heat-treating the solution at the time of forming the metal oxide coating film. The metal oxide component includes an Al, Si, Zr, or Ti oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3351768

[Date of registration] 20.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

corresponding to USP 6,444,328

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-232011

(P2000-232011A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08	B 4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/24		41/02	G 5 E 0 4 0
H 0 1 F 41/02		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 5 E 0 6 2
// C 2 2 C 38/00	3 0 3	B 2 2 F 3/24	1 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-226837

(22) 出願日 平成11年8月10日 (1999.8.10)

(31) 優先権主張番号 特願平10-262476

(32) 優先日 平成10年8月31日 (1998.8.31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-279507

(32) 優先日 平成10年10月1日 (1998.10.1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-286628

(32) 優先日 平成10年10月8日 (1998.10.8)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 西内 武司

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 吉村 公志

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性皮膜を有する Fe-B-R 系永久磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 磁石との密着性に優れ、温度 80℃×相対湿度 90% の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、また、-40℃～85℃の温度幅での長時間にわたるヒートサイクルにも耐えうる耐熱衝撃性を有し、安定した高い磁気特性を発揮させることができ、なおかつ、皮膜中に六価クロムを含有しない耐食性皮膜を磁石表面に有する Fe-B-R 系永久磁石およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 Fe-B-R 系永久磁石表面に金属皮膜を介して膜厚が 0.01 μm～1 μm の金属酸化物皮膜を有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe-B-R系永久磁石表面に金属皮膜を介して膜厚が0.01 $\mu$ m～1 $\mu$ mの金属酸化物皮膜を有することを特徴とする永久磁石。

【請求項2】 金属皮膜がAl、Sn、Zn、Cu、Fe、Ni、Co、Tiから選ばれる少なくとも一つの金属成分からなることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項3】 金属皮膜の膜厚が0.01 $\mu$ m～50 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項4】 金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Zr酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物成分からなることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項5】 金属酸化物皮膜が金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項6】 金属酸化物皮膜の膜厚が0.05 $\mu$ m～0.5 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項7】 金属酸化物皮膜が含有するCの含量が50ppm～1000ppmであることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項8】 金属酸化物皮膜が非晶質を主体とする金属酸化物からなることを特徴とする請求項1記載の永久磁石。

【請求項9】 Fe-B-R系永久磁石表面に、気相成長法によって金属皮膜を形成した後、前記金属皮膜の上に、金属酸化物皮膜の原料となる金属化合物の加水分解反応と重合反応によって得られるゾル液を塗布し、熱処理することによって膜厚が0.01 $\mu$ m～1 $\mu$ mの金属酸化物皮膜を形成することを特徴とする永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた耐食性皮膜を有するFe-B-R系永久磁石およびその製造方法に関する。より詳細には、磁石との密着性に優れ、温度80℃×相対湿度90%の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、また、-40℃～85℃の温度幅での長時間にわたるヒートサイクルにも耐えうる耐熱衝撃性を有し、安定した高い磁気特性を発揮させることができ、なおかつ、皮膜中に六価クロムを含有しない耐食性皮膜を磁石表面に有するFe-B-R系永久磁石およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】Fe-B-Nd系永久磁石に代表されるFe-B-R系永久磁石は、Sm-Co系永久磁石に比べて、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高い磁気特性を有していることから、種々の用途で実用化

されている。しかしながら、Fe-B-R系永久磁石は、反応性の高いRとFeを含むため、大気中で酸化腐食されやすく、何の表面処理も行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁石特性の劣化やばらつきを招く。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染するおそれがある。

## 【0003】

10. 【発明が解決しようとする課題】上記の点に鑑み、Fe-B-R系永久磁石の耐食性を改善するため、磁石表面に無電解めっき法や電気めっき法のような湿式めっき法によって耐食性を有する金属めっき皮膜を形成した磁石が既に提案されている（特公平3-74012号公報参照）。しかしながら、この方法では、めっき処理の前処理で用いられる酸性溶液やアルカリ性溶液が磁石孔内に残留し、磁石が時間の経過とともに腐食することがある。また、該磁石は耐薬品性に劣るため、めっき処理時に磁石表面が腐食することがある。さらに、上記のように磁石表面に金属めっき皮膜を形成しても、温度60℃×相対湿度90%の条件下での耐食性試験を行うと、100時間後にその磁気特性が初期値よりも10%以上劣化することがある。

20. 【0004】また、Fe-B-R系永久磁石の表面にリン酸塩皮膜やクロム酸塩皮膜などの耐酸化性化成皮膜を形成する方法も提案されているが（特公平4-22008号公報参照）、この方法で得られる皮膜は磁石との密着性の点では優れるものの、温度60℃×相対湿度90%の条件下での耐食性試験を行うと、300時間後にその磁気特性が初期値よりも10%以上劣化することがある。

30. 【0005】また、Fe-B-R系永久磁石の耐食性を改善するために提案された、気相成長法によってAl皮膜を形成した後、クロム酸塩処理する方法、いわゆるアルミクロメート処理方法（特公平6-66173号公報参照）は、磁石の耐食性を著しく改善するものである。しかしながら、この方法に用いるクロム酸塩処理は、環境上望ましくない六価クロムを用いるため、廃液処理方法が複雑であり、また、この方法によって得られる皮膜は、微量ながら六価クロムを含有するため、磁石の取り扱い時における人体に対する影響も懸念される。

40. 【0006】一方、近年、Fe-B-R系永久磁石の使用領域は、電子業界や家電業界にとどまらず、使用環境がより過酷な領域での適用が期待されており、それに対応して、磁石について求められる特性も、一定の条件下における優れた耐食性はもちろんのこと、温度変化に対する優れた耐熱衝撃性を有することが重要視されている。たとえば、自動車用モータなどの部品に組み込まれる磁石は、大きな温度変化に耐えうるものでなくてはならないが、この要求に応えるためには、磁石の上に形成

される耐食性皮膜自体も、温度変化によってクラックや剥離を生じないものでなくてはならない。

【0007】そこで、本発明においては、磁石との密着性に優れ、温度80℃×相対湿度90%の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、また、-40℃～85℃の温度幅での長時間にわたるヒートサイクルにも耐えうる耐熱衝撃性を有し、安定した高い磁気特性を発揮させることができ、なおかつ、皮膜中に六価クロムを含有しない耐食性皮膜を磁石表面に有するFe-B-R系永久磁石およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の点に鑑みて種々の検討を行う過程において、Fe-B-R系永久磁石表面に金属皮膜を形成し、その上に人体や環境への影響が少ない金属酸化物皮膜を形成することに着目した。Fe-B-R系永久磁石表面に金属を主成分とする下地層を形成し、下地層の表面にガラス層を形成する方法自体は、既に提案されているものである（特開平1-165105号公報参照）。特開平1-165105号公報によると、ガラス層の厚さが1μm未満であると均一な成膜が困難であるとされている。しかしながら、本発明者らがさらに検討を行った結果、驚くべきことに、Fe-B-R系永久磁石表面に金属皮膜を形成し、その上に1μm以下の膜厚を有する金属酸化物皮膜を形成すると、該金属酸化物皮膜は磁石上に強固に密着し、一定の条件下における耐食性についてはもちろんのこと、温度変化に対する耐熱衝撃性についても優れた効果を発揮することを知見した。

【0009】本発明は、かかる知見に基づきなされたもので、本発明の永久磁石は、請求項1記載の通り、Fe-B-R系永久磁石表面に金属皮膜を介して膜厚が0.01μm～1μmの金属酸化物皮膜を有することを特徴とする。また、請求項2記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、金属皮膜がAl、Sn、Zn、Cu、Fe、Ni、Co、Tiから選ばれる少なくとも一つの金属成分からなることを特徴とする。また、請求項3記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、金属皮膜の膜厚が0.01μm～50μmであることを特徴とする。また、請求項4記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Zr酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物成分からなることを特徴とする。また、請求項5記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、金属酸化物皮膜が金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする。また、請求項6記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、金属酸化物皮膜の膜厚が0.05μm～0.5μmであることを特徴とする。また、請求項7記載の永久磁石は、請求項1記載

の永久磁石において、金属酸化物皮膜が含有するCの含量が50ppm～1000ppmであることを特徴とする。また、請求項8記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、金属酸化物皮膜が非晶質を主体とする金属酸化物からなることを特徴とする。また、本発明の永久磁石の製造方法は、請求項9記載の通り、Fe-B-R系永久磁石表面に、気相成長法によって金属皮膜を形成した後、前記金属皮膜の上に、金属酸化物皮膜の原料となる金属化合物の加水分解反応と重合反応によって得られるゾル液を塗布し、熱処理することによって膜厚が0.01μm～1μmの金属酸化物皮膜を形成することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、Fe-B-R系永久磁石表面に形成される金属皮膜の金属成分としては、たとえば、Al、Sn、Zn、Cu、Fe、Ni、Co、Tiから選ばれる少なくとも一つが挙げられる。

【0011】該金属皮膜を形成する方法は特段限定されるものではないが、磁石と金属皮膜が酸化腐食されやすいことに配慮して、気相成長法によることが望ましい。気相成長法としては、真空蒸着法、イオンスパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の方法が挙げられ、金属被膜の形成は、各方法における一般的な条件にて行えばよいが、形成される金属皮膜の緻密性、膜厚の均一性、皮膜形成速度などの観点からは真空蒸着法やイオンプレーティング法を採用することが望ましい。なお、皮膜形成前に磁石表面に対し、洗浄、脱脂、スパッタリングなどの公知の清浄化処理を施してもよいことは言うまでもない。金属皮膜形成時における磁石の温度は200℃～500℃に設定することが望ましい。200℃未満では磁石表面に対して優れた密着性を有する皮膜が形成されないおそれがあり、500℃を越えると、皮膜形成後の冷却過程で皮膜に亀裂が発生し、皮膜が磁石から剥離するおそれがあるからである。

【0012】上記の方法によって形成する金属皮膜の膜厚は、0.01μm未満であると優れた耐食性を発揮できないおそれがあり、50μmを越えると製造コストの上昇を招くおそれがあるだけでなく、磁石の有効体積が小さくなるおそれがあるので、0.01μm～50μmが望ましく、0.05μm～25μmがより望ましい。

【0013】なお、上記の方法によって磁石表面に金属皮膜を形成した後、熱処理することによって、磁石表面と金属皮膜との密着性を高めることもできる。熱処理はこの段階で行ってもよいが、後述する金属酸化物皮膜を形成するための熱処理によっても同様の効果を得ることができる。熱処理の温度は、500℃を越えると、磁石の磁気特性の劣化を招くおそれや、金属皮膜が溶解してしまうおそれがあるので、500℃以下で行うことが望ましい。

【0014】金属酸化物皮膜を形成する方法は特段限定

10

20

30

40

50

されるものではないが、金属酸化皮膜の原料となる金属化合物の加水分解反応と重合反応によって得られるゾル液を塗布し、熱処理して金属酸化皮膜を形成するゾルゲル成膜法によることが、金属酸化皮膜を簡易にしかも安全に形成することができる点において望ましい。

【0015】該金属酸化皮膜は、単一の金属酸化成分からなる皮膜であってもよいし、複数の金属酸化成分からなる複合皮膜であってもよい。金属酸化成分としては、たとえば、Al酸化物、Si酸化物、Zr酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一つの金属酸化成分が挙げられる。

【0016】単一の金属酸化成分からなる皮膜のうち、Si酸化物皮膜( $\text{SiO}_x$ 皮膜： $0 < x \leq 2$ )は、皮膜を形成するためのゾル液が他の金属酸化皮膜を形成するためのゾル液に比べて安定である点や、他の金属酸化成分からなる皮膜を形成する場合に比べて低温で形成できるので、磁石の磁気特性に対する影響を少なくすることができる点において都合がよい。Zr酸化物皮膜( $\text{ZrO}_x$ 皮膜： $0 < x \leq 2$ )は耐食性に加えて耐アルカリ性にも優れている点において都合がよい。また、下地層となる金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化皮膜であれば（たとえば、Al皮膜の上にAl酸化物皮膜( $\text{Al}_2\text{O}_x$ 皮膜： $0 < x \leq 3$ )を形成した場合）、金属皮膜と金属酸化皮膜との界面での密着性がより強固なものになる点において都合がよい。複数の金属酸化成分からなる複合皮膜としては、Si-Al複合酸化物皮膜( $\text{SiO}_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_y$ 皮膜： $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 3$ )や、Si-Zr複合酸化物皮膜( $\text{SiO}_x \cdot \text{ZrO}_y$ 皮膜： $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$ )や、Si-Ti複合酸化物皮膜( $\text{SiO}_x \cdot \text{TiO}_y$ 皮膜： $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$ )などが挙げられる。Si酸化物成分を含む複合皮膜は、ゾル液が比較的安定である点や、比較的低温で形成できるので、磁石の磁気特性に対する影響を少なくすることができる点において都合がよい。Zr酸化物成分を含む複合皮膜は、耐アルカリ性にも優れている点において都合がよい。また、下地層となる金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む複合皮膜であれば（たとえば、Al皮膜の上にSi-Al複合酸化物皮膜を形成した場合やTi皮膜の上にSi-Ti複合酸化物皮膜を形成した場合）、金属皮膜と複合皮膜との界面での密着性がより強固なものになる点において都合がよい。

【0017】ゾルゲル成膜法に用いるゾル液は、金属酸化皮膜の構成源となる金属化合物、触媒、安定化剤、水などを有機溶媒中で調整し、金属化合物の加水分解反応や重合反応などによって得られるコロイドが分散した溶液である。

【0018】金属酸化皮膜の構成源となる金属化合物としては、金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシ

ド、ブトキシドなどのアルコキシド（一部のアルコキシル基がメチル基やエチル基などのアルキル基やフェニル基などで置換されたものであってもよい）、金属のシュウ酸塩、酢酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩などのカルボン酸塩、金属とアセチルアセトナートなどのキレート化合物、さらには金属の硝酸塩や塩化物に代表される無機塩などを用いることができる。ゾル液の安定性やコストなどを考慮すると、たとえば、Al酸化物皮膜を形成する際に用いられるAl化合物やZr酸化物皮膜を形成する際に用いられるZr化合物の場合は、AlやZrのプロポキシドやブトキシドなど炭素数が3~4のアルコキシル基を有するアルコキシド、金属の酢酸塩やオクチル酸塩などのカルボン酸塩を用いることが望ましい。Si酸化物皮膜を形成する際に用いられるSi化合物の場合は、Siのメトキシド、エトキシド、プロポキシドなど炭素数が1~3のアルコキシル基を有するアルコキシドを用いることが望ましい。Ti酸化物皮膜を形成する際に用いられるTi化合物の場合は、Tiのエトキシド、プロポキシド、ブトキシドなど炭素数が2~4のアルコキシル基を有するアルコキシドを用いることが望ましい。

【0019】複合酸化物皮膜を形成する際には、複数の金属化合物を混合して用いることができる他、金属複合アルコキシドなどの金属複合化合物を単独で、また、金属化合物と混合して用いることもできる。たとえば、Si-Al複合酸化物皮膜を形成する際には、Si-O-Al結合を有し、炭素数が1~4のアルコキシル基（一部のアルコキシル基がメチル基やエチル基などのアルキル基やフェニル基などで置換されたものであってもよい）を有するSi-Al複合アルコキシドなどのSi-Al複合化合物を用いることができる。このような化合物としては、具体的には、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{-Si-O-Al-(OCH}_3)_2$ や、 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{-Si-O-Al-(OC}_2\text{H}_5)_2$ などが挙げられる。

【0020】複数の金属化合物を用いて複合酸化物皮膜を形成する場合における各金属化合物の混合割合は特段限定されるものではなく、所望する複合酸化物皮膜の成分割合に応じて決定すればよい。たとえば、Al皮膜の上に、Si-Al複合酸化物皮膜を形成する場合、Si-Al複合酸化物皮膜中に含まれるSiとAlの合計モル数に対するAlのモル数( $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ )が0.001以上（モル比）になるように、Si化合物とAl化合物を混合して用いたり、Si化合物とSi-Al複合化合物を混合して用いたりすることが望ましい。このような混合割合にすることによって、Si酸化物皮膜における優れた特性（ゾル液が比較的安定であることや、比較的低温で皮膜を形成することができること）を維持しつつ、Al皮膜との界面での反応性を向上することができる。なお、後述する、金属皮膜表面にゾル液を塗布した後の熱処理を150℃以下で行う場合は、上記のモ

ル比は0.5以下が望ましく、100℃以下で行う場合は、上記のモル比は0.2以下が望ましい。Alの混合割合が増加するほど、熱処理温度を高くする必要があるからである。

【0021】ゾル液に対する金属化合物の配合割合は、0.1wt%～20wt%（金属酸化物換算（たとえば、Si化合物の場合はSiO<sub>2</sub>換算、Si化合物+Al化合物の場合はSiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算））の範囲が望ましい。配合割合が0.1wt%未満では十分な膜厚の皮膜を得るためには過度の回数の成膜工程を必要とするおそれがあるからである。また、20wt%を超えればゾル液の粘性が高くなることによって皮膜の形成が困難になるおそれがあるからである。

【0022】触媒としては、酢酸、硝酸、塩酸などの酸を単独で、または混合して用いることができる。適正添加量は調製するゾル液の水素イオン濃度で規定され、ゾル液がpH2～5になるように添加することが望ましい。pHが2未満や5を超えると、皮膜形成に適したゾル液を調製するに際しての加水分解反応や重合反応などを制御できないおそれがあるからである。

【0023】ゾル液を安定化させるために必要に応じて使用される安定化剤は、使用する金属化合物の化学的安定性に応じて適宜選択されるものであるが、アセチルアセトンをはじめとするβ-ジケトン、アセト酢酸エチルをはじめとするβ-ケト酸エステルなど、金属とキレートを形成するような化合物が望ましい。安定化剤の配合量は、たとえば、β-ジケトンを用いる場合、モル比（安定化剤/金属化合物）で2以下が望ましい。モル比が2を越えると、ゾル液調製時の加水分解反応や重合反応などを阻害するおそれがあるからである。

【0024】ゾル液中に含まれる水の供給は、直接供給であっても、たとえば、溶媒にアルコールを用いた場合にカルボン酸とのエステル化反応で生成する水を利用するといったような化学反応を用いた間接的な供給であっても、大気中の水蒸気を利用するといった方法であってもよい。水をゾル液中に直接、または間接的に供給する場合の水/金属化合物のモル比は100以下が望ましい。モル比が100を超えるとゾル液の安定性に影響を及ぼすおそれがあるからである。

【0025】有機溶媒は、ゾル液の成分となる金属化合物、触媒、安定化剤、水をすべて均一に溶解し、かつ得られたコロイドを均一に分散させるものであれば限定されるものではなく、たとえば、エタノールに代表される低級アルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルに代表される炭化水素エーテルアルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテートに代表される炭化水素エーテルアルコールの酢酸エステル、酢酸エチルに代表される低級アルコールの酢酸エステル、アセトンに代表されるケトンなどが使用できるが、処理時の安全性やコストの点から、エタノール、イソプロピル

アルコール、ブタノールなどの低級アルコールを単独で、または混合して用いることが望ましい。

【0026】ゾル液の粘度は、ゾル液に含まれる各種成分の組み合わせにもよるが、一般的に20cP未満とすることが望ましい。20cPを超えると、均一な皮膜形成が困難になり、熱処理時にクラックが発生するおそれがあるためである。

【0027】なお、ゾル液の調整時間や調整温度は、ゾル液に含まれる各種成分の組み合わせによるが、通常、調整時間は1分～72時間、調整温度は0℃～100℃である。

【0028】ゾル液の金属皮膜表面への塗布方法としては、ディップコーティング法、スプレー法、スピコート法などを用いることができる。

【0029】金属皮膜表面にゾル液を塗布した後、熱処理を行う。該処理の温度は少なくとも有機溶媒を蒸発させるだけの温度が必要であり、たとえば、有機溶媒としてエタノールを用いた場合には、その沸点である80℃が必要である。一方、焼結磁石の場合、熱処理温度が500℃を越えると、磁石の磁気特性の劣化を招くおそれや、金属皮膜が溶解してしまうおそれがある。したがって、熱処理温度は80℃～500℃が望ましいが、熱処理後の冷却時におけるクラックの発生を極力防止するという観点からは80℃～250℃がより望ましい。また、ボンド磁石の場合、熱処理の温度条件は使用する樹脂の耐熱温度を考慮して設定しなければならない。たとえば、エポキシ系樹脂やポリアミド系樹脂を用いたボンド磁石の場合、熱処理温度は、これらの樹脂の耐熱温度を考慮して、80℃～200℃とすることが望ましい。なお、通常、熱処理時間は1分～1時間である。

【0030】上記の方法によれば、耐食性に優れた非晶質を主体とする金属酸化物皮膜を得ることができる。なお、たとえば、Si-Al複合酸化物皮膜の場合、その構造は、Si成分が豊富な皮膜の場合、Si-O-Si結合とSi-O-Al結合を多く含み、Al成分が豊富な場合、Al-O-Al結合とSi-O-Al結合を多く含む。皮膜中の両成分の存在割合は、上記の金属化合物の混合割合によって決定される。

【0031】また、上記の方法によれば、金属酸化物皮膜は金属化合物や安定化剤に起因するCを含有する。Cを含有することによって、耐食性に優れた非晶質を主体とする金属酸化物皮膜が得られやすくなるが、その含量は50ppm～1000ppm（wt/wt）であることが望ましい。Cの含量が50ppm未満では皮膜にクラックが生成することがあり、Cの含量が1000ppmを越えると皮膜の緻密化が十分に起こらないおそれがあるからである。

【0032】上記の方法によって形成する金属酸化物皮膜は、膜厚が0.01μm未満であると一定の条件下における優れた耐食性を発揮できないおそれがあり、膜厚

が1 $\mu$ mを越えると温度変化によってクラックや剥離が発生し、優れた耐熱衝撃性を発揮できないおそれがあるので、0.01 $\mu$ m~1 $\mu$ mの範囲の膜厚を有するものとするが、一定の条件下における優れた耐食性と温度変化に対する優れた耐熱衝撃性をともに発揮させるためには、金属酸化物皮膜の膜厚は0.05 $\mu$ m~0.5 $\mu$ mであることが望ましい。なお、必要に応じて、金属皮膜表面へのゾル液の塗布、それに続く熱処理を複数回繰り返して行ってもよいことはいうまでもない。

【0033】金属皮膜の上に金属酸化物皮膜を形成する前工程として、ショットピーニング（硬質粒子を衝突させることによって表面を改質する方法）を行ってもよい。ショットピーニングを行うことによって、金属皮膜の平滑化を行い、薄膜でも優れた耐食性を有する金属酸化物皮膜を形成しやすくすることができる。ショットピーニングに用いる粉末としては、形成した金属皮膜の硬度と同等以上の硬度のものが望ましく、たとえば、スチールボールやガラスビーズなどのようなモース硬度が3以上の球状硬質粉末が挙げられる。該粉末の平均粒度が30 $\mu$ m未満では金属皮膜に対する押圧力が小さくて処理に時間を要する。一方、3000 $\mu$ mを越えると表面粗度が荒くなりすぎて仕上がり面が不均一となるおそれがある。したがって、該粉末の平均粒径は30 $\mu$ m~3000 $\mu$ mが望ましく、40 $\mu$ m~2000 $\mu$ mがより望ましい。ショットピーニングにおける噴射圧は1.0kg/cm<sup>2</sup>~5.0kg/cm<sup>2</sup>が望ましい。噴射圧が1.0kg/cm<sup>2</sup>未満では金属皮膜に対する押圧力が小さくて処理に時間を要し、噴射圧が5.0kg/cm<sup>2</sup>を越えると金属皮膜に対する押圧力が不均一になって表面粗度の悪化を招くおそれがあるからである。ショットピーニングにおける噴射時間は1分~1時間が望ましい。噴射時間が1分未満では全表面に対して均一な処理ができないおそれがあり、1時間を越えると表面粗度の悪化を招くおそれがあるからである。

【0034】本発明において用いられるFe-B-R系永久磁石における希土類元素（R）は、Nd、Pr、Dy、Ho、Tb、Smのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが望ましい。また、通常はRのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物（ミッシュメタルやジジムなど）を入手上の便宜などの理由によって用いることもできる。Fe-B-R系永久磁石におけるRの含量は、10原子%未満では結晶構造が $\alpha$ -Feと同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高い保磁力（iHc）が得られず、一方、30原子%を超えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度（Br）が低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、Rの含量は組成の10原子%~30原子%であることが望ましい。

【0035】Feの含量は、65原子%未満ではBrが

低下し、80原子%を超えると高いiHcが得られないので、65原子%~80原子%の含有が望ましい。また、Feの一部をCoで置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなしに温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの20%を超えると、磁気特性が劣化するので望ましくない。Co置換量が5原子%~15原子%の場合、Brは置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るのに望ましい。

【0036】Bの含量は、2原子%未満では菱面体構造が主相となり、高いiHcは得られず、28原子%を超えるとBリッチな非磁性相が多くなり、Brが低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、2原子%~28原子%の含有が望ましい。また、磁石の製造性の改善や低価格化のために、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のSのうち、少なくとも1種、合計で2.0wt%以下を含有していてもよい。さらに、Bの一部を30wt%以下のCで置換することによって、磁石の耐食性を改善することができる。

【0037】さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Gaのうち少なくとも1種の添加は、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化に効果がある。なお、その添加量は、最大エネルギー積（BH）maxを20MGOe以上とするためには、Brが少なくとも9kG以上必要となるので、該条件を満たす範囲で添加することが望ましい。なお、Fe-B-R系永久磁石には、R、Fe、B以外に工業的生産上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。

【0038】また、本発明において用いられるFe-B-R系永久磁石は、平均結晶粒径が1 $\mu$ m~80 $\mu$ mの範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%~50%の非磁性相（酸化物相を除く）を含むことを特徴とする。該磁石は、iHc $\geq$ 1kOe、Br $>$ 4kG、（BH）max $\geq$ 10MGOeを示し、（BH）maxの最大値は25MGOe以上に達する。

【0039】なお、本発明の金属酸化物皮膜の上に、更に別の皮膜を積層形成してもよい。このような構成を採用することによって、金属酸化物皮膜の特性を増強・補完したり、さらなる機能性を付与したりすることができる。

【0040】

【実施例】たとえば、米国特許4770723号公報に記載されているようにして、公知の鑄造インゴットを粉碎し、微粉碎後に成形、焼結、熱処理、表面加工を行うことによって得られた17Nd-1Pr-75Fe-7B組成の23mm $\times$ 10mm $\times$ 6mm寸法の焼結磁石（以下「磁石体試験片」と称する）を用いて以下の実験



を行った。以下の実験において、金属皮膜の膜厚は蛍光X線膜厚計を用いて測定した。金属酸化物皮膜の膜厚は破断面の電子顕微鏡観察により測定した。金属酸化物皮膜中のC量はグロー放電質量分析装置を用いて測定した。金属酸化物皮膜の構造はX線回折装置を用いて解析した。なお、本発明はFe-B-R系焼結磁石への適用に限られるものではなく、Fe-B-R系ボンド磁石に対しても適用できるものである。

【0041】実験例1：磁石体試験片に対し、真空容器内を $1 \times 10^{-4}$  Pa以下に真空排気し、Arガス圧10 Pa、バイアス電圧400 Vの条件下、35分間、スパッタリングを行い、磁石表面を清浄した。Arガス圧0.2 Pa、バイアス電圧50 V、磁石温度250 °Cの条件下、ターゲットとして金属Alを用い、10分間、アークイオンプレーティングを行い、磁石表面にAl皮膜を形成し、放冷した。得られたAl皮膜の膜厚は0.5  $\mu$ mであった。ゾル液を、表1に示すAl化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHで調整し、ディップコーティング法にて、表3に示す引き上げ速度でAl皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にAl酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>皮膜：0 < x ≤ 3)の膜厚は0.3  $\mu$ mであった。皮膜中のC量は350 ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Al酸化物皮膜を有する磁石を、温度80 °C×相対湿度90%の高温高湿条件下にて300時間放置し、耐食性加速試験を行った。試験前後の磁気特性ならびに試験後の外観変化状況を表4に示す。結果として、得られた磁石は、高温高湿条件下に長時間放置しても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0042】実験例2：実験例1と同一条件で磁石体試験片を清浄した後、Arガス圧1 Pa、電圧1.5 kVの条件下、コーティング材料としてAlワイヤーを用い、Alワイヤーを加熱して蒸発させ、イオン化し、1分間、イオンプレーティング法にて、磁石表面にAl皮膜を形成し、放冷した。得られたAl皮膜の膜厚は0.9  $\mu$ mであった。ゾル液を、表1に示すAl化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHで調整し、ディップコーティング法にて、表3に示す引き上げ速度でAl皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にAl酸化物皮膜を形成した。得られたAl酸化物皮膜(Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>皮膜：0 < x ≤ 3)の膜厚は0.1  $\mu$ mであった。皮膜中のC量は120 ppmであった。皮膜の構造は部分的に結晶質のものが存在するが、主体は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Al酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1

と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表4に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、変性アクリレート系接着剤(製品番号・ハードロックG-55：電気化学工業社製)を用いて、得られた磁石を鋳鉄製の治具に接着し、24時間放置後にアムスラー試験機にて圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、341 kg重/cm<sup>2</sup>という優れた値を示した。

【0043】実験例3：実験例1と同一条件で磁石体試験片を清浄した後、2.5時間、アークイオンプレーティングを行い、磁石表面にAl皮膜を形成し、放冷した。得られたAl皮膜の膜厚は5  $\mu$ mであった。ゾル液を、表1に示すAl化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHで調整し、ディップコーティング法にて、表3に示す引き上げ速度でAl皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にAl酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>皮膜：0 < x ≤ 3)の膜厚は0.3  $\mu$ mであった。皮膜中のC量は350 ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Al酸化物皮膜を有する磁石を、温度80 °C×相対湿度90%の高温高湿条件下にて1000時間放置し、耐食性加速試験を行った。試験前後の磁気特性ならびに試験後の外観変化状況を表5に示す。結果として、得られた磁石は、高温高湿条件下に長時間放置しても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0044】実験例4：実験例2と同一条件で7分間、イオンプレーティング法にて、磁石表面にAl皮膜を形成し、放冷した。得られたAl皮膜の膜厚は7  $\mu$ mであった。その後、N<sub>2</sub>ガスからなる加圧気体とともに、平均粒径120  $\mu$ m、モース硬度6の球状ガラスビーズ粉末を、噴射圧1.5 kg/cm<sup>2</sup>にて5分間、Al皮膜表面に対して噴射して、ショットピーニングを施した。ゾル液を、表1に示すAl化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHで調整し、ディップコーティング法にて、表3に示す引き上げ速度でAl皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にAl酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>皮膜：0 < x ≤ 3)の膜厚は0.1  $\mu$ mであった。皮膜中のC量は120 ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Al酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表5に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石の

せん断接着強度を測定したところ、336kg重/cm<sup>2</sup>という優れた値を示した。

【0045】実験例5：実験例2と同一条件で10分間、イオンプレーティング法にて、磁石表面にAl皮膜を形成し、放冷した。得られたAl皮膜の膜厚は10μmであった。ゾル液を、表1に示すAl化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHで調整し、ディップコーティング法にて、表3に示す引き上げ速度でAl皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にAl酸化物\*10

\*皮膜を形成した。得られた皮膜(Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>皮膜：0<x≤3)の膜厚は1μmであった。皮膜中のC量は50ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Al酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表5に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0046】

【表1】

	Al化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実験例1	アルミニウムイソプロポキシド	硝酸	アセチルアセトン	エタノール
実験例2	アルミニウムブトキシド	硝酸+酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA
実験例3	アルミニウムイソプロポキシド	硝酸	アセチルアセトン	エタノール
実験例4	アルミニウムブトキシド	硝酸+酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA
実験例5	アルミニウムブトキシド	硝酸	なし	2-メトキシエタノール

IPA:イソプロピルアルコール

【0047】

※ ※ 【表2】

	Al化合物の配合割合(wt%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算)	モル比			粘度(cP)	pH
		触媒/Al化合物	安定化剤/Al化合物	水/Al化合物		
実験例1	8	0.001	1.5	5	3.6	3.1
実験例2	5	0.01(硝酸)2(酢酸)	1	1	2.3	3.9
実験例3	8	0.001	1.5	5	3.6	3.1
実験例4	5	0.01(硝酸)2(酢酸)	1	1	2.3	3.9
実験例5	1	0.005	0	0(注1)	2.0	2.4

(注1)大気中水蒸気利用

【0048】

★ ★ 【表3】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実験例1	5	200°C×20min	
実験例2	5	350°C×20min	
実験例3	5	200°C×20min	
実験例4	5	350°C×20min	
実験例5	5	200°C×10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し

【0049】

☆ ☆ 【表4】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	
実験例1	11.3	16.8	30.4	11.2	16.4	29.7	変化無し
実験例2	11.3	16.8	30.5	11.3	16.5	29.9	変化無し
比較例1	11.3	16.7	30.5	10.4	15.8	27.3	局部発錆
比較例2	11.4	16.8	30.6	10.0	15.2	26.5	全面激しく発錆

【0050】

◆ ◆ 【表5】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	
実験例3	11.4	16.7	30.6	11.1	16.3	29.6	変化無し
実験例4	11.3	16.8	30.5	11.3	16.5	29.9	変化無し
実験例5	11.4	16.8	30.6	11.4	16.5	30.0	変化無し
比較例3	11.4	16.7	30.6	10.3	15.3	27.5	局部発錆
比較例4	11.4	16.8	30.5	10.8	16.0	28.6	一部Ni皮膜剥離

【0051】比較例1：磁石体試験片を脱脂、酸洗後、亜鉛4.6g/l、リン酸塩17.8g/lからなる浴温70°Cの処理液に浸漬し、磁石表面に膜厚1μmのリン酸塩皮膜を形成した。得られた磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表

4に示す。結果として、得られた磁石は、磁気特性の劣化と発錆を招いた。

【0052】比較例2：磁石体試験片に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表4に示す。結果として、磁石体試験片は、磁気特性の劣

化と発錆を招いた。

【0053】比較例3：実験例4でショットピーニングを施した磁石表面にAl皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表5に示す。結果として、得られた磁石は、磁気特性の劣化と発錆を招いた。

【0054】比較例4：実験例4でショットピーニングを施した磁石表面にAl皮膜を有する磁石を清浄した後、水酸化ナトリウム300g/l、酸化亜鉛40g/l、塩化第二鉄1g/l、ロッセル塩30g/l、浴温23℃の処理液に浸漬し、Al皮膜表面をZnに置換した。さらに、硫酸ニッケル240g/l、塩化ニッケル48g/l、炭酸ニッケル適量（pH調整）、ほう酸30g/lからなる浴温55℃、pH4.2のめっき液を用い、電流密度1.8A/dm<sup>2</sup>の条件にて電気めっきを行い、表面がZnに置換されたAl皮膜の上に膜厚が0.9μmのNi皮膜を形成した。得られた磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表5に示す。結果として、得られた磁石は、磁気特性の劣化を招き、Ni皮膜の一部が剥離した。

【0055】実験例6－実験例8：実験例1で得られた、磁石表面に0.5μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表6に示す金属化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表7に示す組成、粘度およびpHのソル液を調整し、ディップコーティング法にて、表8に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上に金属酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(M<sub>Ox</sub>皮膜：MはSi、Zr、Tiを示す。0<x≤2)\*

\*の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表9に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、金属酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表10に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0056】実験例9－実験例11：実験例2で得られた、磁石表面に0.9μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表6に示す金属化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表7に示す組成、粘度およびpHのソル液を調整し、ディップコーティング法にて、表8に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上に金属酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(M<sub>Ox</sub>皮膜：MはSi、Zr、Tiを示す。0<x≤2)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表9に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、金属酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表10に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例9で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、せん断接着強度を測定したところ、273kg重/cm<sup>2</sup>という優れた値を示した。

【0057】

【表6】

	金属化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実験例6	テトラメトキシシラン	硝酸	なし	エタノール
実験例7	ジルコニウムイソプロポキシド	硝酸	アセチルアセトン	エタノール
実験例8	チタニウムイソプロポキシド	硝酸	なし	エタノール
実験例9	テトラエトキシシラン	酢酸	なし	エタノール+IPA
実験例10	ジルコニウムブトキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA
実験例11	チタニウムブトキシド	塩酸	アセチルアセトン	エタノール+IPA

IPA:イソプロピルアルコール

【0058】

※ ※【表7】

	金属化合物の 配合割合(wt%)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/金属化合物	安定化剤/金属化合物	水/金属化合物		
実験例6	10(注1)	0.001	0	1	1.8	3.2
実験例7	3(注2)	0.001	1	5	1.8	3.4
実験例8	3(注3)	0.002	0	1	2.1	2.1
実験例9	5(注1)	2	0	5	1.4	4.2
実験例10	5(注2)	2	1.5	1	1.7	4.0
実験例11	5(注3)	0.005	1.5	3	1.8	2.6

(注1)SiO<sub>2</sub>換算  
(注2)ZrO<sub>2</sub>換算  
(注3)TiO<sub>2</sub>換算

【0059】

【表8】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実験例6	5	100℃×20min	
実験例7	10	200℃×20min	
実験例8	10	200℃×20min	
実験例9	10	200℃×20min	
実験例10	10	350℃×20min	
実験例11	10	350℃×20min	

【0060】

\* \* 【表9】

	金属酸化物皮膜	膜厚(μm)	皮膜中C量(ppm)	皮膜構造
実験例6	Si酸化物皮膜	0.3	350	非晶質
実験例7	Zr酸化物皮膜	0.3	380	非晶質
実験例8	Ti酸化物皮膜	0.3	380	非晶質
実験例9	Si酸化物皮膜	0.07	90	非晶質
実験例10	Zr酸化物皮膜	0.1	140	非晶質主体(部分的に結晶質)
実験例11	Ti酸化物皮膜	0.1	140	非晶質主体(部分的に結晶質)

【0061】

※ ※ 【表10】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH)max(MGOe)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH)max(MGOe)	
実験例6	11.3	18.6	30.4	11.3	18.3	29.7	変化無し
実験例7	11.3	18.6	30.4	11.2	18.4	29.7	変化無し
実験例8	11.4	18.6	30.5	11.2	18.3	29.6	変化無し
実験例9	11.4	18.6	30.5	11.2	18.4	29.6	変化無し
実験例10	11.4	18.6	30.6	11.2	18.5	29.9	変化無し
実験例11	11.3	18.6	30.5	11.2	18.4	29.8	変化無し

【0062】実験例12—実験例14：実験例3で得られた、磁石表面に5μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表11に示す金属化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表12に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表13に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上に金属酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(MO<sub>x</sub>皮膜：MはSi、Zr、Tiを示す。0<x≤2)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表14に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、金属酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表15に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0063】実験例15—実験例17：実験例4で得られた、磁石表面に7μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表11に示す金属化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表12に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表13に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上に金属酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(MO<sub>x</sub>皮膜：MはSi、Zr、Tiを示す。0<x≤2)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表14に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、金属酸化物皮膜を有する磁石に対して、

実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表15に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例15で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、せん断接着強度を測定したところ、287kg重/cm<sup>2</sup>という優れた値を示した。

【0064】実験例18—実験例20：実験例5で得られた、磁石表面に10μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表11に示す金属化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表12に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表13に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上に金属酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(MO<sub>x</sub>皮膜：MはSi、Zr、Tiを示す。0<x≤2)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表14に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、金属酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表15に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0065】

【表11】

	金属化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実験例12	テトラメトキシシラン	硝酸	なし	エタノール
実験例13	ジルコニウムイソプロポキシド	硝酸	アセチルアセトン	エタノール
実験例14	チタニウムイソプロポキシド	硝酸	なし	エタノール
実験例15	テトラエトキシシラン	酢酸	なし	エタノール+IPA
実験例16	ジルコニウムブトキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA
実験例17	チタニウムブトキシド	塩酸	アセチルアセトン	エタノール+IPA
実験例18	ジメチルジエトキシシラン	塩酸	なし	エタノール
実験例19	オクチル酸ジルコニウム	塩酸	なし	IPA
実験例20	チタニウムイソプロポキシド	硝酸	なし	エタノール

IPA:イソプロピルアルコール

【0066】

\* 10 \* 【表12】

	金属化合物の 配合割合(wt%)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/金属化合物	安定化剤/金属化合物	水/金属化合物		
実験例12	10(注1)	0.001	0	1	1.8	3.2
実験例13	3(注2)	0.001	1	5	1.8	3.4
実験例14	3(注3)	0.002	0	1	2.1	2.1
実験例15	5(注1)	2	0	5	1.4	4.2
実験例16	5(注2)	2	1.5	1	1.7	4.0
実験例17	5(注3)	0.005	1.5	3	1.8	2.6
実験例18	1(注1)	0.005	0	20	1.5	2.3
実験例19	2(注2)	0.005	0	0(注4)	1.6	2.6
実験例20	3(注3)	0.002	0	1	2.1	2.1

(注1)SiO<sub>2</sub>換算(注2)ZrO<sub>2</sub>換算(注3)TiO<sub>2</sub>換算

(注4)大気中水蒸気利用

【0067】

※ ※ 【表13】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実験例12	5	100°C × 20min	
実験例13	10	200°C × 20min	
実験例14	10	200°C × 20min	
実験例15	10	200°C × 20min	
実験例16	10	350°C × 20min	
実験例17	10	350°C × 20min	
実験例18	5	150°C × 10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し
実験例19	5	250°C × 10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し
実験例20	5	250°C × 10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し

【0068】

★ ★ 【表14】

	金属酸化物皮膜	膜厚(μm)	皮膜中C量(ppm)	皮膜構造
実験例12	Si酸化物皮膜	0.3	350	非晶質
実験例13	Zr酸化物皮膜	0.3	380	非晶質
実験例14	Ti酸化物皮膜	0.3	380	非晶質
実験例15	Si酸化物皮膜	0.08	80	非晶質
実験例16	Zr酸化物皮膜	0.1	140	非晶質主体(部分的に結晶質)
実験例17	Ti酸化物皮膜	0.1	140	非晶質主体(部分的に結晶質)
実験例18	Si酸化物皮膜	0.8	500	非晶質
実験例19	Zr酸化物皮膜	1	450	非晶質主体(部分的に結晶質)
実験例20	Ti酸化物皮膜	1	320	非晶質主体(部分的に結晶質)

【0069】

【表15】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH)max(MGOe)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH)max(MGOe)	
実験例12	11.4	18.7	30.6	11.2	18.3	29.7	変化無し
実験例13	11.4	18.6	30.6	11.2	18.4	29.7	変化無し
実験例14	11.3	18.6	30.4	11.3	18.5	29.8	変化無し
実験例15	11.3	18.6	30.4	11.2	18.5	29.9	変化無し
実験例16	11.3	18.6	30.4	11.3	18.6	30.0	変化無し
実験例17	11.4	18.6	30.5	11.2	18.5	29.8	変化無し
実験例18	11.4	18.5	30.5	11.3	18.3	29.7	変化無し
実験例19	11.4	18.7	30.6	11.3	18.5	29.9	変化無し
実験例20	11.4	18.7	30.6	11.3	18.4	29.9	変化無し

【0070】実験例21：実験例1で得られた、磁石表面に0.5 $\mu$ mのAl皮膜を有する磁石に対し、表16に示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表17に示す組成、粘度およびpHのソル液を調整し、ディップコーティング法にて、表18に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi-Al複合酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO<sub>x</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>y</sub>皮膜：0<x $\leq$ 2・0<y $\leq$ 3)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表19に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si-Al複合酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表20に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、322kg重/cm<sup>2</sup>という優れた値を示した。

【0071】実験例22：実験例2で得られた、磁石表面に0.9 $\mu$ mのAl皮膜を有する磁石に対し、表16に示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表17に示す組成、粘度およびpHのソル液を調整し、ディップコーティング法にて、表18に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi-Al複合酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO<sub>x</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>y</sub>皮膜：0<x $\leq$ 2・0<y $\leq$ 3)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表19に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si-Al複合酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表20に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、332kg重/cm<sup>2</sup>という優れた値を示した。

【0072】実験例23：実験例3で得られた、磁石表面に5 $\mu$ mのAl皮膜を有する磁石に対し、表16に示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表17に示す組成、粘度およびpHのソル液を調整し、ディップコーティング法にて、

表18に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi-Al複合酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO<sub>x</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>y</sub>皮膜：0<x $\leq$ 2・0<y $\leq$ 3)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表19に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si-Al複合酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表21に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、322kg重/cm<sup>2</sup>という優れた値を示した。

【0073】実験例24：実験例4で得られた、磁石表面に7 $\mu$ mのAl皮膜を有する磁石に対し、表16に示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表17に示す組成、粘度およびpHのソル液を調整し、ディップコーティング法にて、表18に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi-Al複合酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO<sub>x</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>y</sub>皮膜：0<x $\leq$ 2・0<y $\leq$ 3)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表19に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si-Al複合酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例3同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表21に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、319kg重/cm<sup>2</sup>という優れた値を示した。

【0074】実験例25：実験例5で得られた、磁石表面に10 $\mu$ mのAl皮膜を有する磁石に対し、表16に示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表17に示す組成、粘度およびpHのソル液を調整し、ディップコーティング法にて、表18に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi-Al複合酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO<sub>x</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>y</sub>皮膜：0<x $\leq$ 2・0<y $\leq$ 3)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表19に示す。上記の方法で得られた、磁石表

面に、Al皮膜を介して、Si-Al複合酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表21に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例2と\*

\*同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、329kg重/cm<sup>2</sup>という優れた値を示した。  
【0075】  
【表16】

	Si化合物	Al化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実験例21	テトラメトキシシラン	アルミニウムイソプロポキシド	硝酸	なし	エタノール
実験例22	テトラエトキシシラン	アルミニウムブトキシド	酢酸	なし	エタノール+IPA
実験例23	テトラメトキシシラン	アルミニウムイソプロポキシド	硝酸	なし	エタノール
実験例24	テトラエトキシシラン	アルミニウムブトキシド	酢酸	なし	エタノール+IPA
実験例25	ジメチルジエトキシシラン	Si-Al複合アルコキシド(注1)	塩酸	なし	エタノール

(注1) $(\text{XH}_2\text{C}_2\text{O})_2\text{SiOAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ で表される化合物  
IPA:イソプロピルアルコール

【0076】

※ ※ 【表17】

	金属化合物の配合割合 (wt%, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		Al/Si+Al	触媒/金属化合物	水/金属化合物		
実験例21	10	0.05	0.001	1	1.8	3.1
実験例22	5	0.1	2	5	1.5	4.1
実験例23	10	0.05	0.001	1	1.8	3.1
実験例24	5	0.1	2	5	1.5	4.1
実験例25	1	0.2	0.005	10	1.7	2.8

【0077】

★20★ 【表18】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実験例21	5	100°C × 20min	
実験例22	5	100°C × 20min	
実験例23	5	100°C × 20min	
実験例24	5	200°C × 20min	
実験例25	5	100°C × 10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し

【0078】

☆ ☆ 【表19】

	膜厚(μm)	皮膜中C量(ppm)	皮膜構造
実験例21	0.2	320	非晶質
実験例22	0.07	210	非晶質
実験例23	0.2	320	非晶質
実験例24	0.07	190	非晶質
実験例25	0.9	450	非晶質

【0079】

◆ ◆ 【表20】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHo(kOe)	(BH)max(MGOe)	Br(kG)	iHo(kOe)	(BH)max(MGOe)	
実験例21	11.3	18.5	30.4	11.3	18.4	29.8	変化無し
実験例22	11.4	18.6	30.5	11.3	18.5	29.9	変化無し

【0080】

\* \* 【表21】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHo(kOe)	(BH)max(MGOe)	Br(kG)	iHo(kOe)	(BH)max(MGOe)	
実験例23	11.4	18.5	30.5	11.4	18.4	29.9	変化無し
実験例24	11.3	18.5	30.4	11.3	18.4	29.8	変化無し
実験例25	11.4	18.6	30.6	11.4	18.3	29.7	変化無し

【0081】実験例26: 実験例1と同一条件で磁石体試験片を清浄した後、Arガス圧 $1 \times 10^{-2}$ Paの条件下、コーティング材料として金属Snのインゴットを用い、これを加熱して蒸発させ、30分間、真空蒸着法にて、磁石表面にSn皮膜を形成し、放冷した。得られたSn皮膜の膜厚は8μmであった。実験例9と同一の

ゾル液を用いて、同一の処理を行い、Sn皮膜の上にSi酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO<sub>2</sub>皮膜:  $0 < x \leq 2$ )の膜厚は0.07μmであった。皮膜中のC量は80ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Sn皮膜を介して、Si酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験

例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表22に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0082】実験例27：実験例1と同一条件で磁石体試験片を清浄した後、Arガス圧 $1 \times 10^{-2}$ Paの条件下、コーティング材料として金属Znのインゴットを用い、これを加熱して蒸発させ、40分間、真空蒸着法にて、磁石表面にZn皮膜を形成し、放冷した。得られたZn皮膜の膜厚は $10 \mu\text{m}$ であった。実験例9と同一のソル液を用いて、同一の処理を行い、Zn皮膜の上にSi酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜（SiO<sub>2</sub>皮膜： $0 < x \leq 2$ ）の膜厚は $0.08 \mu\text{m}$ であった。皮膜中のC量は80ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Zn皮膜を介して、Si酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表22に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0083】実験例28：実験例1と同一条件で磁石体試験片を清浄した後、Arガス圧0.1Pa、バイアス電圧-80V、磁石温度400℃の条件下、ターゲットとして金属Tiを用い、3時間、アークイオンプレーティングを行い、磁石表面にTi皮膜を形成し、放冷した。得られたTi皮膜の膜厚は $5 \mu\text{m}$ であった。実験例11と同一のソル液を用いて、同一の処理を行い、Ti皮膜の上にTi酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜 \*

\*（TiO<sub>2</sub>皮膜： $0 < x \leq 2$ ）の膜厚は $0.1 \mu\text{m}$ であった。皮膜中のC量は140ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Ti皮膜を介して、Ti酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表22に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0084】実験例29：実験例1と同一条件で磁石体試験片を清浄した後、Arガス圧 $1 \times 10^{-2}$ Paの条件下、コーティング材料として金属Alのインゴットを用い、これを加熱して蒸発させ、50分間、真空蒸着法にて、磁石表面にAl皮膜を形成し、放冷した。得られたAl皮膜の膜厚は $8 \mu\text{m}$ であった。実験例9と同一のソル液を用いて、同一の処理を行い、Al皮膜の上にSi酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜（SiO<sub>2</sub>皮膜： $0 < x \leq 2$ ）の膜厚は $0.08 \mu\text{m}$ であった。皮膜中のC量は80ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表22に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0085】

【表22】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iH <sub>0</sub> (kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	Br(kG)	iH <sub>0</sub> (kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	
実施例26	11.3	18.7	30.5	11.1	18.4	29.7	変化無し
実施例27	11.4	18.7	30.6	11.3	18.5	29.9	変化無し
実施例28	11.3	18.8	30.5	11.2	18.4	29.8	変化無し
実施例29	11.4	18.7	30.6	11.3	18.4	29.8	変化無し

【0086】実験例30-実験例33：金属Cu、金属Fe、金属Ni、金属Coを用い、実験例1と同様にアークイオンプレーティングを行い、磁石表面に各金属皮膜を形成した後、実験例9と同一のソル液を用いて、同一の処理を行い、各金属皮膜の上にSi酸化物皮膜を形成した。

【0087】耐熱衝撃性試験例：

（実験方法）実験例5で得られた、磁石表面に $10 \mu\text{m}$ のAl皮膜を有する磁石に対し、実験例9と同一のソル液を用いて、同一の処理を行い、Al皮膜の上に $0.05 \mu\text{m}$ のSi酸化物皮膜を形成した磁石を得た。また、同一の条件にてディップコーティング法による塗布→熱処理を繰り返して行うことによって、Al皮膜の上に $0.3 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ の各Si酸化物皮膜を形成した磁石を得た。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si酸化物皮膜を有する5つの磁石に対して、（85℃×30分→-40℃×30分）1000サイクルの耐熱衝撃性試験を行った。そ

の後、走査型電子顕微鏡を用いて各磁石の表面観察を行った。

（実験結果）Si酸化物皮膜の膜厚が $0.05 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ の各磁石については、その表面にクラックなどの存在は認められなかった。一方、Si酸化物皮膜の膜厚が $5 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ の各磁石については、その表面に多数のクラックが観察された。なお、5つの磁石はすべて、実験例1と同一条件の耐食性加速試験において、優れた耐食性を有していた。

【0088】

【発明の効果】本発明の、Fe-B-R系永久磁石表面に金属皮膜を介して膜厚が $0.01 \mu\text{m}$ ～ $1 \mu\text{m}$ の金属酸化物皮膜を有する永久磁石は、実施例に示したように、温度80℃×相対湿度90%の高温高温条件下にて長時間放置しても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することがない。また、-40℃～85℃の温度幅での長時間にわたるヒートサイクルにも耐えうる優れた耐熱衝撃性を有する。



## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平10-303731  
(32)優先日 平成10年10月26日(1998. 10. 26)  
(33)優先権主張国 日本(JP)  
(31)優先権主張番号 特願平10-349915  
(32)優先日 平成10年12月9日(1998. 12. 9)  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 菊井 文秋  
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号  
住友特殊金属株式会社山崎製作所内  
Fターム(参考) 4K018 AA27 BD01 FA23 FA24 FA27  
KA45 KA58  
5E040 AA04 AA19 BC01 CA01 HB14  
NN05  
5E062 CD04 CG02 CG07